SEMESTRAL

UNI

academiacesarvallejo.edu.pe

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

SEMESTRAL

UNI

academiacesarvallejo.edu.pe

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

QUÍMICA

Tema: Electrólisis

Docente: Enrique De La Cruz S.

I. OBJETIVOS:

Los estudiantes al término de la sesión de clases serán capaces de:

1. **Explicar** el proceso de electrólisis y los componentes de una celda electrolítica.
2. **Establecer** las semi reacciones que se llevan a cabo en cada uno de las electrodos de una celda electrolítica.
3. **Determinar** la cantidad de materia y/o volumen de la sustancia depositada o liberada en cada uno de los electrodos a partir del uso de las leyes de Faraday.

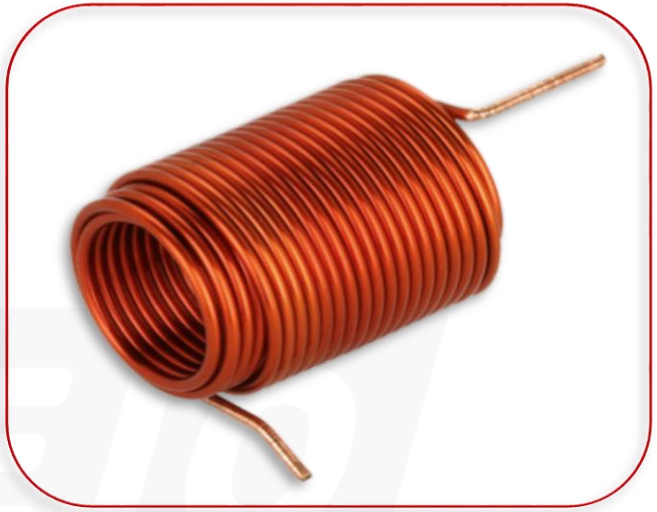
II. INTRODUCCIÓN

Sabías que, el proceso de cromado de los metales permite darle mayor durabilidad y mejor estética a los metales.

Grifería cromada de lavadero.

¿Cómo es posible que el cromo se deposite sobre el acero?

Sabias que el cobre es un metal buen conductor de la corriente, segundo después de la plata, y que para su optima eficiencia se requiere que se encuentre en alto grado de pureza.



Bobina de cobre de un motor eléctrico

¿Cómo elevar la pureza de los metales?
¿La electrólisis es la única forma?

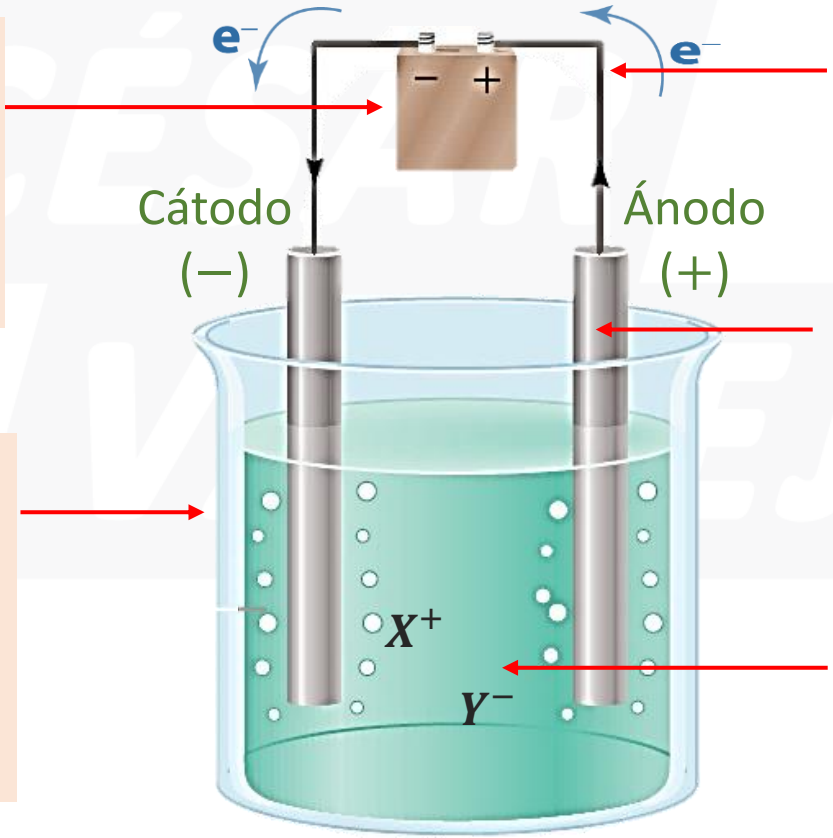
III. ELECTRÓLISIS

A modo de ejemplo, veremos en el siguiente video el proceso de electrólisis de una solución acuosa concentrada de cloruro de sodio, así como de sus componentes.

La electrólisis es un proceso NO espontáneo y endotérmico que permite la transformación de las sustancias por acción de la corriente eléctrica y el desarrollo de reacciones químicas tipo redox.

Fuente de corriente

Llamado también fuente de voltaje o fuente de energía, medio que hace posible el proceso redox.



Cable conductor externo

Material metálico que facilita la corriente eléctrica.

Electrodos:

Barras o planchas metálicas (por lo general) conductoras de la corriente eléctrica (conductores de primera clase) y en cuya superficie se lleva acabo la reducción u oxidación.

Celda o cuba electrolítica:

Lugar físico que contiene al electrolito y permite el desarrollo electrolítico, su estructura debe resistir el ataque químico y térmico.

Electrolito:

Sustancia pura o mezcla acuosa que presenta iones en movimiento capaz de conducir la corriente la corriente eléctrica (conductores de segunda clase)

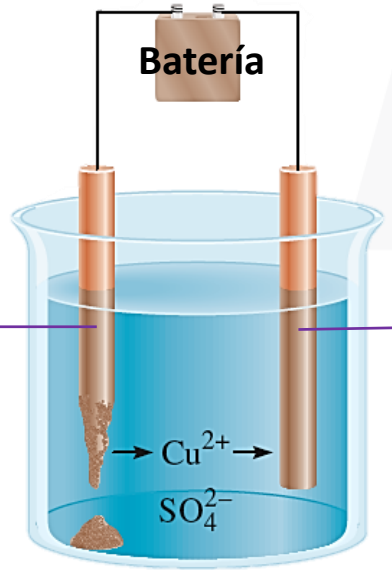
IV. APLICACIONES DE LA ELECTRÓLISIS

1. Obtención de nuevas sustancias

Los elementos obtenidos: hidrogeno (H_2), oxígeno (O_2), cloro (Cl_2), etc. Tienen alta pureza. También se obtienen mezclas, tales como la soda caustica: $NaOH_{(ac)}$.

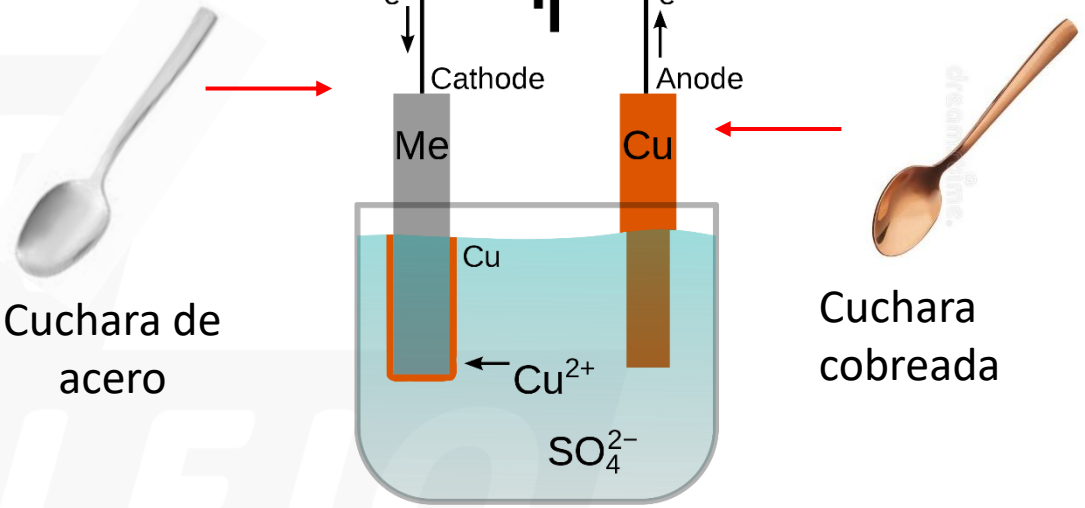
2. Purificación de metales (electro refinación)

Cobre blíster
98 - 99% de Cu



Cobre electrolítico
> 99,99% de Cu

3. Recubrimientos metálicos (Galvanostegia)



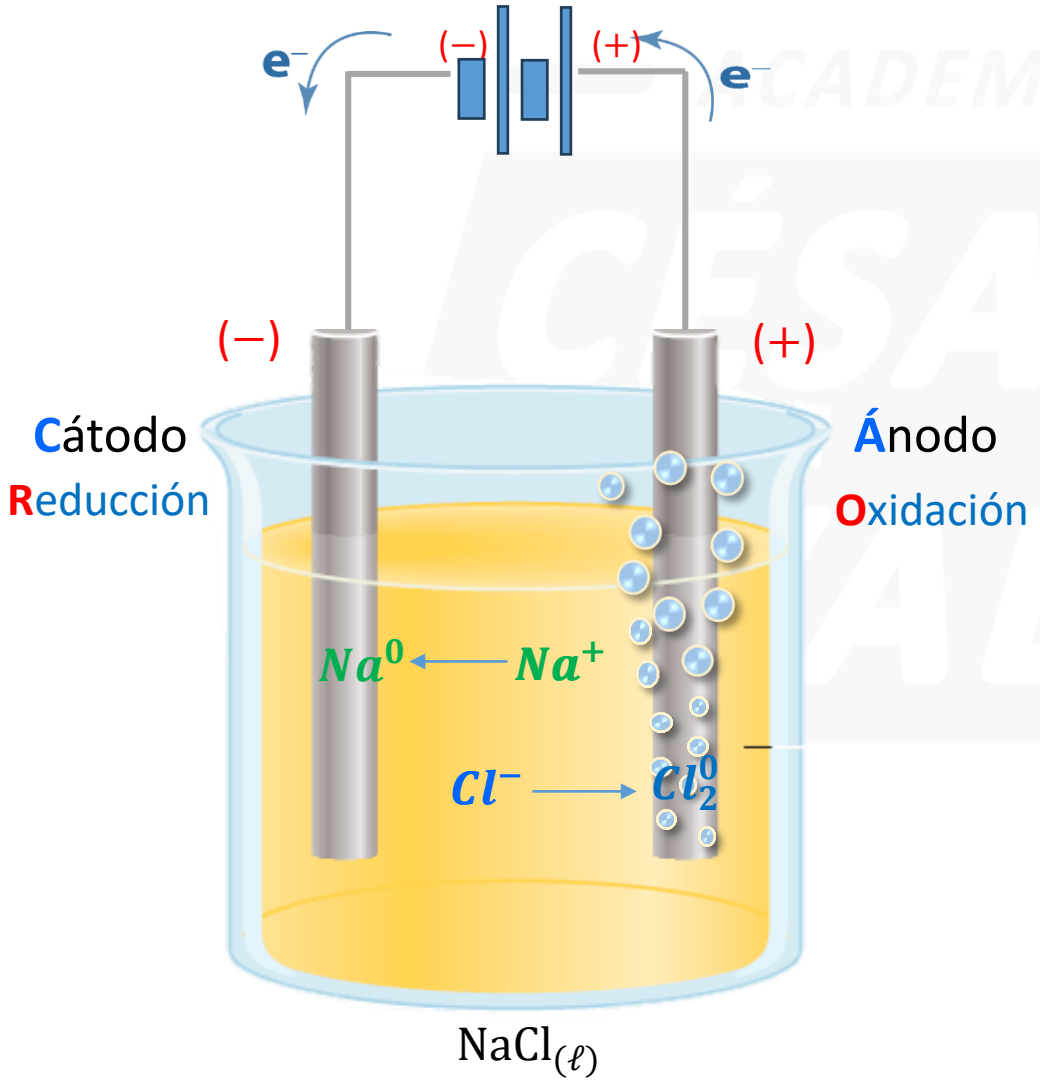
Cuchara de acero

Cuchara cobreada

Es así cómo se realiza el proceso de cromado del acero, el dorado o plateado de diversos materiales metálicos.

V. FUNCIONAMIENTO DE UN DISPOSITIVO DE ELECTRÓLISIS

Para ello analizaremos la electrólisis del cloruro de sodio fundido, $NaCl_{(l)}$. El NaCl puro se funde a 801 °C



- Las se mireacciones que ocurren en los electrodos son:

Cátodo (-): $(Na^{1+}_{(l)} + 1e^- \longrightarrow Na_{(l)})$ x 2

Ánodo (+): $(2Cl^{1-}_{(l)} - 2e^- \longrightarrow Cl_{2(g)})$ x 1

+

Rxn Redox: $\underbrace{2Na^{1+}_{(l)} + 2Cl^{1-}_{(l)}}_{2NaCl_{(l)}} \longrightarrow 2Na_{(l)} + 1Cl_{2(g)}$

Ejemplo:

Prediga los productos obtenidos en la electrolisis de las siguientes sustancias con electrodos inertes:

I) $CaCl_{2(l)}$

II) $KBr_{(l)}$

III) $Al_2O_{3(l)}$

Solución:

Electrólisis	Cátodo (-)	Ánodo (+)
$\overset{+2\ \ -1}{CaCl_{2(l)}}$	$Ca_{(l)}$	$Cl_{2(g)}$
$\overset{+1\ \ -1}{KBr_{(l)}}$	$K_{(l)}$	$Br_{2(g)}$
$\overset{+3\ \ -2}{Al_2O_{3(l)}}$	$Al_{(l)}$	$O_{2(g)}$

VI. ELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS

Tenemos dos tipos:

1- Electrolisis de soluciones acuosas concentradas:

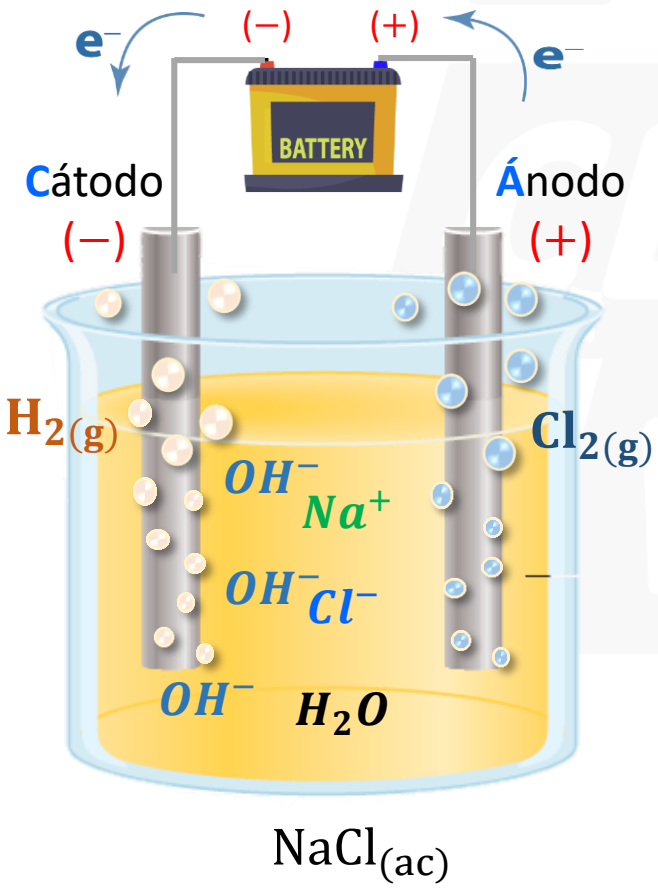
En general, la sustancia que se reduce o se oxida estará en función del potencial de reducción del catión disuelto y del agua. La sustancia que se oxida dependerá del potencial de oxidación del anión disuelto y del agua.

2- Electrólisis de soluciones acuosas diluidas:

Para estas electrólisis, ya que la sustancia disuelta se encuentra en menor concentración, prácticamente la electrólisis lo realizará el agua.

VI. ELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS CONCENTRADAS

Ejemplo 1: Electrólisis de la salmuera $NaCl_{(ac)}$.



Al comparar los E^0 de la posibles semirreacciones, tenemos:

✓ Cátodo (Reducción):

$$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ_{red} = -2.71\ V$$

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac) \qquad E^\circ_{red} = -0.83\ V$$

✓ Ánodo (Oxidación):

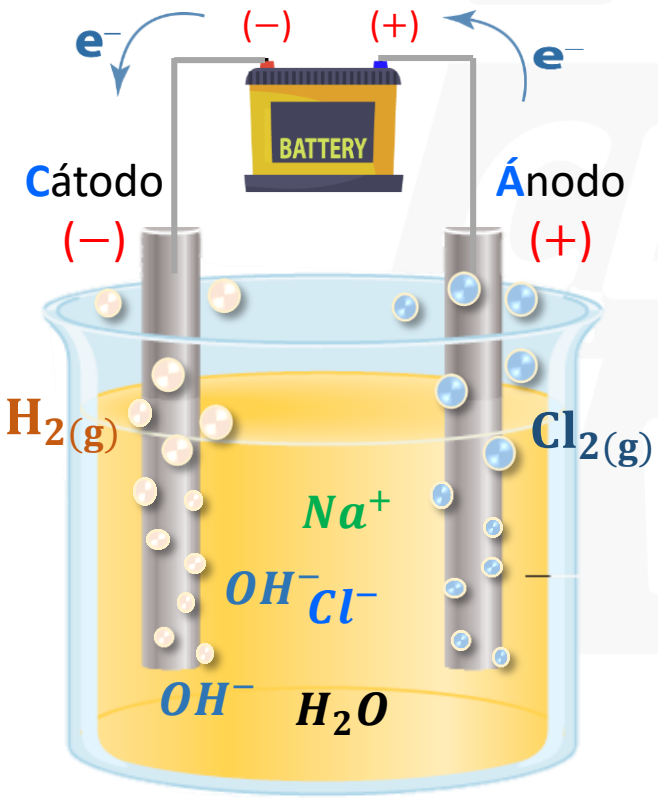
$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{ox} = -1.36\ V$$

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \qquad E^\circ_{ox} = -1.23\ V$$

El producto observado en el ánodo es Cl_2 y no O_2 como debería de esperarse, a causa de un fenómeno llamado sobrevoltaje o sobretensión.

VI. ELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS CONCENTRADAS

Ejemplo 1: Electrólisis de la salmuera $NaCl_{(ac)}$.



$NaCl_{(ac)}$

Reacción global:

✓ Cátodo: $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$

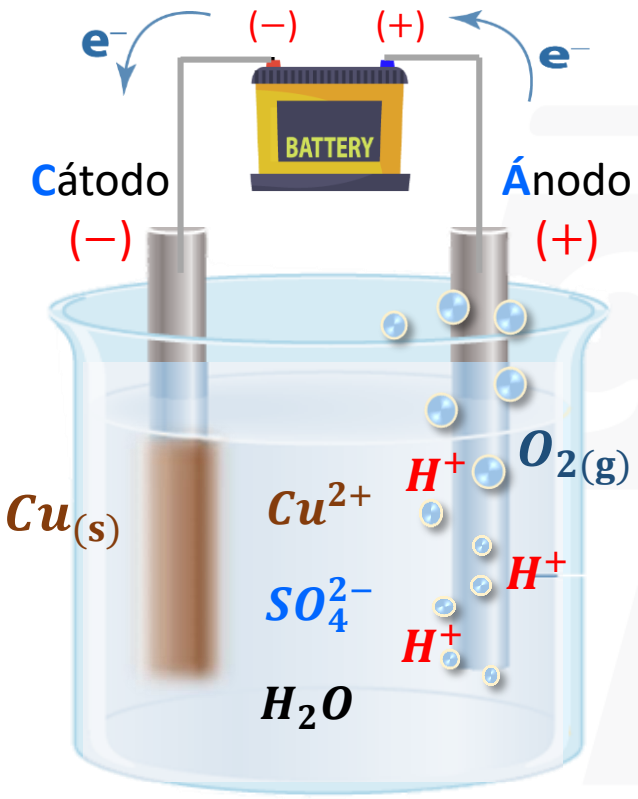
✓ Ánodo: $2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

✓ Redox: $2H_2O_{(l)} + \underbrace{2Cl^-_{(ac)}}_{2NaCl} \longrightarrow 1H_{2(g)} + 1Cl_{2(g)} + \underbrace{2OH^-_{(ac)}}_{2NaOH}$

En la electrólisis del $NaCl_{(ac)}$

- Al rededor del cátodo se libera iones OH^-, incrementando así la basicidad de la solución.
- La sal NaCl y el agua H_2O se descomponen.
- Los electrodos utilizados son inertes.

Ejemplo 2: Electrólisis de la solución concentrada de sulfato de cobre $CuSO_{4(ac)}$



$CuSO_{4(ac)}$

Si analizamos los potenciales de oxidación y reducción:

- ✓ El Cu^{2+} se reduce en el cátodo (-) : $E^0_{red(Cu^{2+})} > E^0_{red(H_2O)}$
- ✓ El H_2O se oxida en el ánodo (+): $E^0_{oxi(H_2O)} > E^0_{oxi(SO_4^{2-})}$

Las reacciones que ocurren en los electrodos serán:

Cátodo (-): $(1Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow 1Cu_{(s)})$ x 2

Ánodo (+): $(2H_2O_{(l)} - 4e^- \longrightarrow 1O_{2(g)} + 4H^{1+}_{(ac)})$ x 1

+

Rxn Redox:

$$2H_2O_{(l)} + \underbrace{2Cu^{2+}_{(ac)}}_{2CuSO_4} \longrightarrow 2Cu_{(s)} + 1O_{2(g)} + \underbrace{4H^{1+}_{(ac)}}_{2H_2SO_4}$$

En la electrólisis del $CuSO_{4(ac)}$

- ✓ La masa del cátodo aumenta.
- ✓ Debido al incremento de los iones H^{1+}, la solución final se vuelve ácida.
- ✓ Los electrodos utilizados son inertes.

REGLAS PRÁCTICA PARA DETERMINAR LOS PRODUCTOS EN LA ELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSA CONCENTRA CON ELECTRODOS INERTES

a) Los iones de los grupos IA (Li^+, Na^+, K^+,…) y IIA (Mg^{2+}, Ca^{2+},…) en el **Cátodo** no se reducen, el que se reduce es el agua:

$$2H_2O_{(\ell)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(ac)}$$

b) Los iones metálicos del grupo B, por lo general se reducen en el **Cátodo**, el agua no se reduce.

$$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

$$Au^{3+}_{(ac)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$$

c) Los iones haluro (Cl^-, Br^-, I^-) en medio acuoso se oxidan en el ánodo hasta formar ($Cl_{2(g)}$, $Br_{2(g)}$, $I_{2(g)}$).

$$2Cl^-_{(ac)} - 2e^- \rightarrow Cl_{2(g)}$$

d) Los oxoaniones: NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, no se oxidan en el ánodo, en su lugar se oxida el agua:

$$2H_2O_{(\ell)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^-$$

Ejemplo:

Prediga los productos obtenidos en la electrólisis de las siguientes soluciones acuosas concentradas con electrodos inertes:

I) $CrCl_{3(ac)}$ II) $NaBrO_{4(ac)}$ III) $AgNO_{3(ac)}$

Solución:

- Aplicando las reglas practicas tenemos:

Electrólisis	Cátodo (-)	Ánodo (+)
$\overset{+3}{Cr}\overset{-1}{Cl_3} + H_2O$	$Cr_{(s)}$	$Cl_{2(g)}$
$\overset{+1}{Na}\overset{-1}{BrO_4} + H_2O$	$H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
$\overset{+1}{Ag}\overset{-1}{NO_3} + H_2O$	$Ag_{(s)}$	$O_{2(g)}$

VII. ELECTRÓLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUÍDAS

Cuando la concentraciones de iones en una solución acuosa son muy pequeñas, en el proceso de la electrólisis estos iones no se reducen y no se oxidan, **sólo el agua se descompone en los electrodos liberando H_2 y O_2 .**

Ejemplos:

- Electrólisis del $CuSO_{4(ac,\ dil.)}$
- Electrólisis del agua acidulada: $H_2SO_{4(ac,\ dil.)}$

Las reacciones que ocurren en los electrodos de las soluciones acuosas diluidas son:

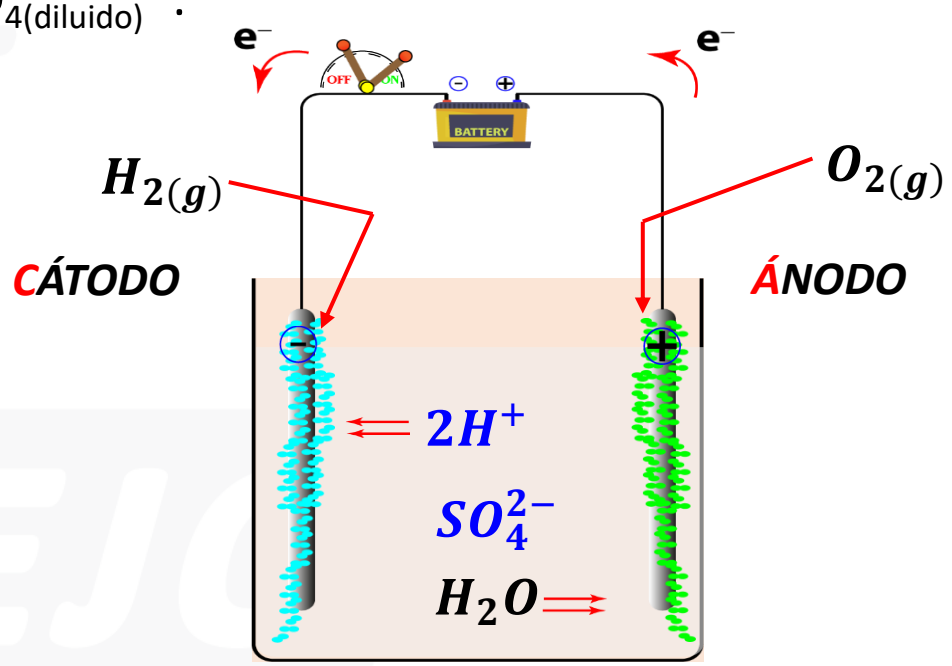
Cátodo (-): $(\ 2H_2O_{(\ell)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(ac)})$ x2

Ánodo (+): $(\ 2H_2O_{(\ell)} - 4e^- \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)}\ )$ x1 } **(+)**

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

Ejemplo:

Electrólisis del agua acidulada acido sulfúrico diluida "$H_2SO_{4(diluido)}$".



Cátodo (-): $(\ 2H^{1+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}\ )$ x2

Ánodo (+): $(\ 2H_2O_{(\ell)} - 4e^- \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)})$ x1 } **(+)**

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

EJERCICIO :

Se tiene la electrólisis de una solución acuosa concentrada de nitrato argéntico, $AgNO_{3(ac)}$, con electrodos inertes de platino. Indique la secuencia correcta de verdad (V) o falsedad (F) respecto a las siguientes proposiciones.

I. El agua se oxida y reduce.
II. El ion Ag^+ se reduce en el ánodo formando $Ag_{(s)}$.
III. Se deposita plata en el cátodo y se desprende oxígeno en el ánodo.

A) FVF B) FFV C) VVF
D) VFV E) FVV

RESOLUCIÓN

Nos piden evaluar la veracidad o falsedad de cada proposición:

I. FALSO

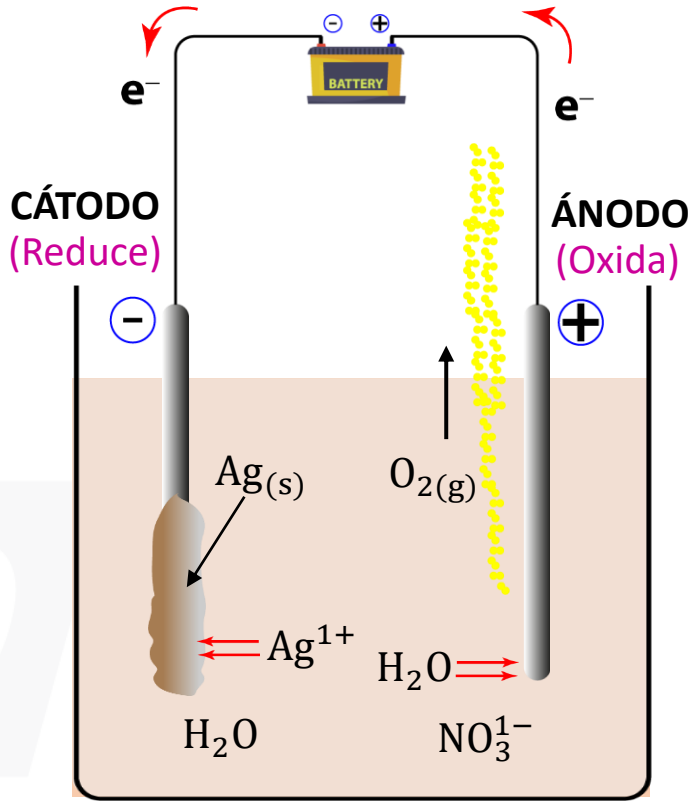
El H_2O se oxida en el electrodo ánodo produciendo gas O_2.

II. FALSO

El ion Ag^+ se reduce en el electrodo cátodo, depositándose en forma de plata metálica.

III. VERDADERO

Tal como se observa en la gráfica.



Electrólisis del $AgNO_{3(ac)}$

CLAVE: B

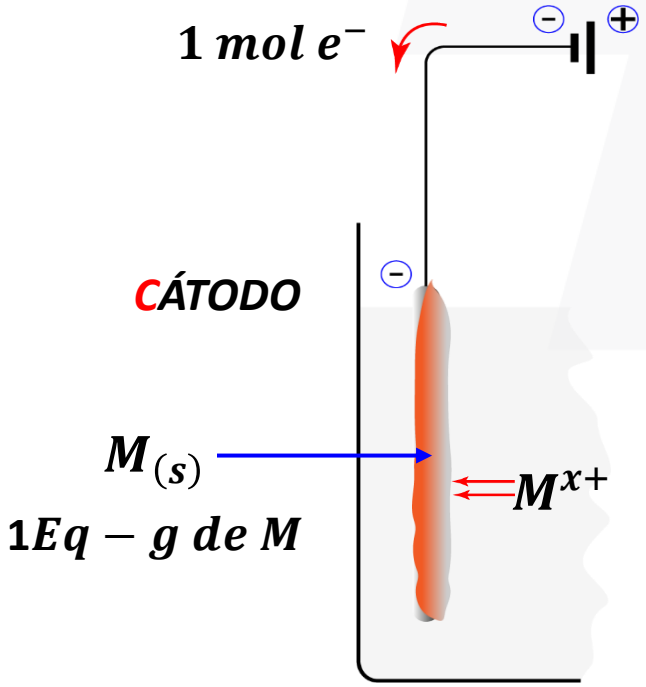
VIII. ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTRÓLISIS

Permite determinar las cantidades obtenidas en los electrodos de una celda electrolítica.

8.1 PRIMERA LEY DE FARADAY

La cantidad de sustancia descompuesta o producida en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que fluye por la celda electrolítica.

Michel Faraday
(1791–1865)



$$Carga(1mol\ e^-) <> \mathbf{1F} <> 96500\ C$$

Un Faraday (F) se define como la cantidad de carga eléctrica que permite la formación, liberación o descomposición de un equivalente-gramo (Eq-g) de sustancia, su valor equivale a la cantidad de carga eléctrica que transporta una mol de electrones.

- Interpretando la primera ley de Faraday tenemos:

De la semicelda electrolítica anterior:

$$M^{x+}_{(ac)} + xe^- \rightarrow M_{(s)}$$

Considerando la estequiometría de la ecuación:

$$\underbrace{x\ mol\ (e^-)}_{} \longrightarrow \underbrace{1mol\ M}_{}$$

$$\begin{matrix} x.96500 & \longrightarrow & PA(M)g \\ Q & \longrightarrow & m \end{matrix} \Rightarrow \boxed{\boldsymbol{m = \frac{PA(\mathrm{E}).Q}{x.96500}}}$$

$$\boxed{\boldsymbol{m = \frac{PE(\mathrm{M}).Q}{96500\ C}}}$$

- $\boldsymbol{m}$: masa del metal "M" que se deposita en el cátodo
- $\boldsymbol{Q}$: Cantidad de carga eléctrica
- $\boldsymbol{PE}$: Peso equivalente del metal "M"

CANTIDAD DE CARGA ELÉCTRICA (Q):

Indica que tan electrizado se encuentra un cuerpo, a mayor electrización mayor carga eléctrica, su unidad es el coulomb (C).

Se cuantifica como: $\boxed{Q = n_x|q_{e^-}|}$ $\frac{\text{Unidad}}{C}$

Para: n =1mol e^- ⇒ $Q \approx$ 96500 C

1F (faraday)

También: $\boxed{Q = I \times t}$ Unidad $A \times s \equiv C$

INTENSIDAD DE CORRIENTE ELÉCTRICA (I):

se define como la cantidad de carga eléctrica "*Q*" que atraviesa una sección de un conductor en cada unidad de tiempo. Es una magnitud escalar cuya unidad de medida es el Amperio (A).

Se cuantifica como: $\boxed{I = \frac{Q}{t}}$ $\frac{\text{Unidad}}{A}$

APLICACIÓN 1

El magnesio metálico se produce industrialmente por electrólisis de sus sales fundidas ¿Cuántos coulomb se requieren para obtener 1,2 g de magnesio metálico a partir de $MgCl_{2(l)}$?
Masa molar Mg=24 g/mol

A) 1930 B) 4825 C) 9650
D) 19 300 E) 96 500

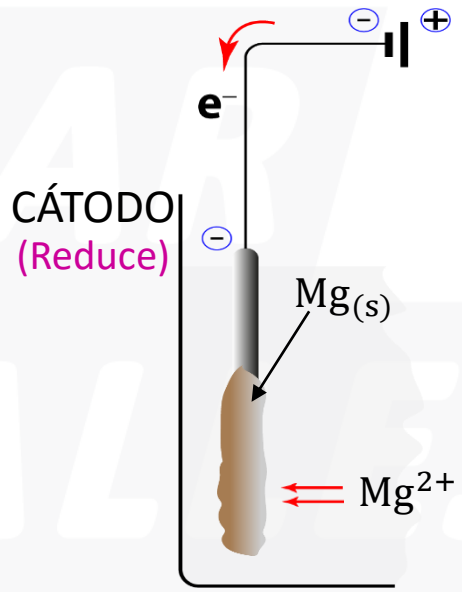
UNI 2015-II

RESOLUCIÓN

- El electrolito $MgCl_2$ en estado fundido se divide en sus iones:

$$MgCl_{2(l)} \rightarrow Mg^{2+}_{(l)} + 2Cl^{-}_{(l)}$$

- Analizando el cátodo:



- Datos:

m_{Mg} = 1,2 g

Q = ?

- De la 1° ley de Faraday:

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$

$$2mol\ (e^-) \longrightarrow 1mol\ Mg$$

$$2(96500C) \longrightarrow 24g$$

$$Q \longrightarrow 1{,}2g$$

$$Q = \frac{1{,}2x2x\ 96500}{24}$$

$$Q = 9650\ C$$

CLAVE: C

APLICACIÓN 2

Se realiza la electrólisis del $CuCl_{2(ac)}$, haciendo pasar una corriente de 5A durante 1,5 horas. Calcule la masa de cobre, en gramos, depositado en el cátodo.

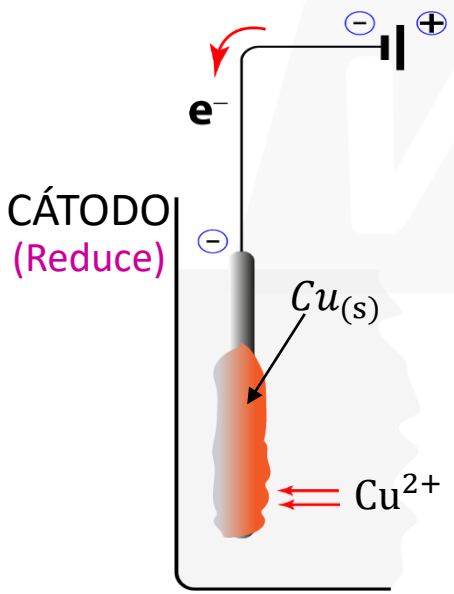
PA (Cu) = 63,5 uma

A) 10,2 g B) 11,2 g C) 4,6 g

D) 8,9 g E) 7,6 g

RESOLUCIÓN:

- Analizando el cátodo:



ELECTROLITO: $CuCl_2^{2+}$

- I =5A
- t =1,5h =1,5(3600s)
- m_{Cu} = ?? g

De la 1° ley de Faraday:

$$m_{(Cu)} = \frac{PE_{(Cu)}.I.t}{96500} = \frac{\left(PA_{(Cu)}/\theta\right)_X.I.t}{96500}$$

Remplazando datos tenemos:

$$m_{Cu} = \frac{(63{,}5/2)(5\text{x}1{,}5x3600)}{96500} = 8{,}9\ g$$

CLAVE: D

Ex. ADM. UNI 2020

La electrólisis del agua acidulada produce $H_{2(g)}$. ¿Cuál es la carga eléctrica necesaria (en Coulomb), para obtener 5,6 L de $H_{2(g)}$, medido a condiciones normales?

$R = 0{,}082\ \frac{atm.L}{mol.K}$

$1\ F = 96\ 500\ C/mol$

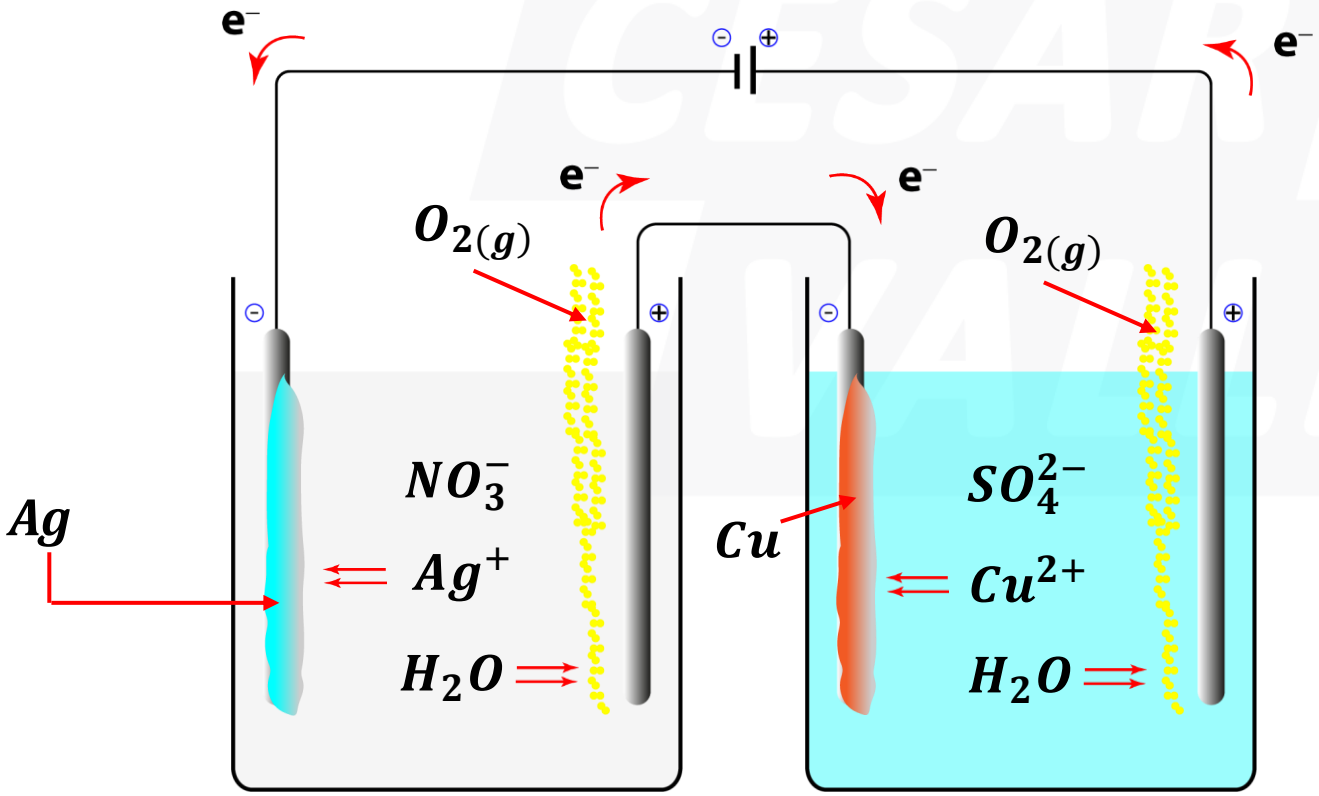
A) 24 125 B) 48 250 C) 96 500
D) 110 125 E) 245 500

CESAR VALLEJO

8.2 SEGUNDA LEY DE FARADAY

Cuando dos o más celdas electrolíticas están conectadas en serie, se cumple que en todos sus electrodos, se produce la misma cantidad de equivalentes gramos de sustancias.

Por ejemplo: si en las dos celdas conectadas en serie se producen Ag y Cu cada uno de los cátodos.



Entonces se cumple:

$$\#Eq - g(Ag) = \#Eq - g(Cu)$$

es decir;

$$\frac{m_{Ag}}{PE(Ag)} = \frac{m_{Cu}}{PE(Cu)}$$

APLICACIÓN 3

Se arman en serie dos celdas electrolíticas que contienen soluciones acuosas de $AgNO_3$ y $CuSO_4$ respectivamente. ¿Cuál es la masa (en g) de plata que se deposita en la primera celda si en la segunda celda se depositan 6 g de Cu?
Masa atómica; Cu = 63,5; Ag = 108

A) 10,2 B) 12,0 C) 20,4
B) 24,0 E) 40,8

UNI 2018-II

RESOLUCIÓN

✓ Al tener celdas conectadas en serie, podemos hallar la masa de plata que se deposita en la primera celda aplicando la 2da ley de la Faraday:

$$\#Eq - g\,(\text{Ag}) = \#Eq - g(Cu)$$

$$(nx\Theta)Ag = (nx\Theta)Cu$$

$$\frac{m_{Ag}}{108}x1 = \frac{6}{63,5}x2$$

$$m_{Ag} = \mathbf{20,4\ g}$$

CLAVE: C

IX. BIBLIOGRAFÍA

- McMurry, J.E y Fay, R.C (2009). **Química General**. Quinta ed. México. Pearson Educación. (página 716 - 724)
- Brown T. L., H. Eugene L., Bursten B.E., Murphy C.J., Woodward P.M. (2014). **Química, la ciencia central.** *Electroquímica.* México. Pearson Educación. (página 860 - 863)
- Chang, R. y Goldsby, K. (2017). **Química**. Electroquímica. México. McGraw Hill Interamericana Editores (página 841- 848)
- Mondragón C.H , Peña L.Y, Sánchez M., Fernando Arbeláez F., González D.. (2010). **Hipertexto química I**. *Electroquímica* (p.p 255 - 264). Bogotá, Colombia: Editorial Santillana S.A..

ACADEMIA
CÉSAR
VALLEJO

GRACIAS

SÍGUENOS:

academiacesarvallejo.edu.pe